

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-096131

(43)Date of publication of application : 06.04.1990

(51)Int.Cl.

G03C 1/498
C09B 67/02
G11B 7/24

(21)Application number : 63-222501

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1988

(72)Inventor : OGAWA SHUICHIRO
HAYASHI YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 63153551 Priority date : 23.06.1988 Priority country : JP

(54) DYE AGGREGATE-CONTAINING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow high-speed recording by forming the compsn. in such a manner that the dye contained in a hydrophobic binder dispersed with inorg. fine crystals forms dye J aggregate on the surface of the inorg. fine crystals.

CONSTITUTION: The dye is added into the hydrophobic binder dispersed with the inorg. fine crystals and this compsn. is applied and dried to develop the absorption peak of the dye J aggregate on the surface of the inorg. fine crystal. The inorg. fine crystals are exemplified by silver halide, zinc oxide, etc., and the hydrophobic binder is exemplified by polyvinyl butyral, etc. The amt. of the binder to be used is about 10:1 to 1:10 by the weight of the inorg. fine crystals. The dye is preferably a cyanine dye and the amt. of the dye to be used is preferably about 0.00001 to about 0.01mol per 1mol inorg. fine crystal. The dye J aggregate refers to the dye aggregate which develops the sharp and strong absorption in the wavelength region longer than the intrinsic absorption region possessed by the dye dissolved in a dilute methanol soln., etc. The high speed and high density recording is thereby enabled.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2785129号

(45) 発行日 平成10年(1998) 8月13日

(24) 登録日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 3

F I

G 0 3 C 1/498

5 0 3

請求項の数1(全 19 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-222501

(22) 出願日 昭和63年(1988) 9月7日

(65) 公開番号 特開平2-96131

(43) 公開日 平成2年(1990) 4月6日

審査請求日 平成7年(1995) 7月26日

(31) 優先権主張番号 特願昭63-153551

(32) 優先日 昭63(1988) 6月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小川 周一郎

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 林 善夫

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外1名)

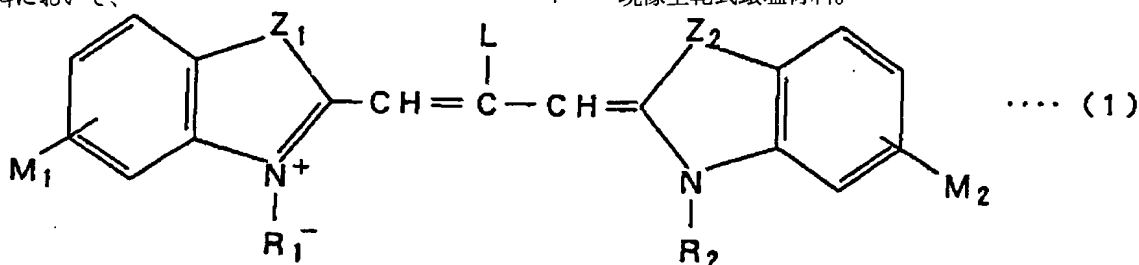
審査官 阿久津 弘

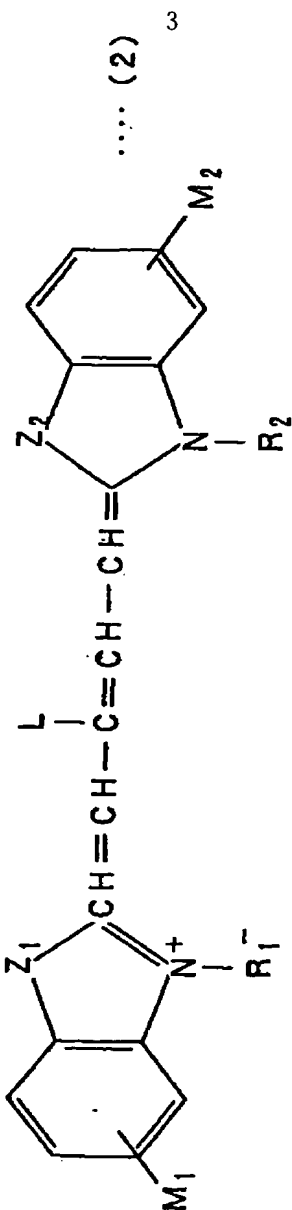
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非感光性熱現像型乾式銀塩材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも(1)有機銀塩酸化剤、(2)疎水性バインダー、(3)還元剤、(4)ハロゲン化銀若しくはハロゲン化銀形成成分、(5)光反応性有機ハロゲン酸化剤を必須成分とする非感光性熱現像型乾式銀塩材料において、





(ただし、 R_1 、 R_2 はスルホアルキル基であり、 Z_1 、 Z_2 はS、Se、又はO原子のいずれかであり、 L はメチン鎖の置換基であって、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシルオキシ基、ハロゲンのいずれかであり、 M_1 、 M_2 は少なくとも5の位置に NO_2 、 Cl 、 CN 、 F 、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基のいずれかであるか、或いは4、5の位置にフェニル環が縮合している。)

【発明の詳細な説明】

(発明の属する技術分野)

本発明は、ある特定の波長、特にJ吸収帯に鋭い吸収ピークを持つ染料凝集体含有非感光性熱現像型乾式銀塩材料に関するものであり、レーザー記録材料等に用いることのできるものである。

(従来の技術)

最近、レーザーの性能向上がめざましく、また、レーザー光信号に応じて変調する光変調素子の開発やその他の光学周辺機器の開発が大きく進み、レーザーを用いた記録方式の市場が一段と広がってきている。

記録光源に使われるレーザー光は単色性に優れ、指向性がよく、エネルギー密度が高いなどの特徴を持っている。そのために光学系が簡単になり、様々な光学素子の利用がしやすくなる。また、ビームの集束性が良いために高密度エネルギーの微細光点が得られることから、高速記録が実現でき、低感度記録材料が使えることが考えられる。

レーザー記録には、大きく分けてヒートモード記録と光モード記録とがある。一般に、光モード記録のほうが少ないエネルギーで記録することが出来る。そこで、レーザーが単色性という性質をもつために、光モード記録の際に重要なことは、記録材料がその波長に対して大きい吸収係数を持つことである。もしこのような材料ができるならば、より一層の高速記録が実現できる。

このような状況のため、最近、ある特定の波長に強い吸収ピークをもつ染料J凝集体構造が注目され、湿式銀塩分野をはじめ、LB膜などの分野でも研究が盛んである。この染料J凝集体構造は、通常ハロゲン化銀、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機結晶表面に吸着した染料が凝集したもので、染料の固有の吸収よりもずっと長波長の領域で強い吸収ピークを持つものである。ここで注目のことは、このような染料J凝集体構造は、有機溶媒系において、ほとんど観察されていない。

水系であるハロゲン化銀を含有する湿式銀塩材料では、染料J凝集体構造を持つ組成物は多く提案されており、研究がなされている。

染料J凝集体構造についての文献は多く知られているが、例を挙げるなら、日本写真学会編「写真工学の基礎(銀塩写真編)」第170～189頁(コロナ社発行)などがある。

湿式銀塩材料と違い、有機溶媒系である熱現像型乾式銀塩材料、特に非感光性熱現像型乾式銀塩材料では、染料J凝集体構造を持つ組成物は見つからない。

(発明が解決しようとする課題)

通常水のような極性の高い溶媒においては、染料はハロゲン化銀微結晶表面に吸着し易いが、有機溶媒系では吸着しにくいことが知られている(日本写真学会誌33巻4号昭和46年発行第24頁参照)。

このような性質をもつために、有機溶媒系の疎水性バインダー等を用いた系では、染料J凝集体を作るのは困難である。

もし、水系ではなくて、有機溶媒系の疎水性バインダー等を用いた系で、染料J凝集体を作ることが出来れば、工業的にも簡単に塗布・乾燥するだけで、ある特定の波長に強い吸収ピークをもつ感度の高い記録材料を提

供できるのではないかと考えた。

また、有機溶媒を使用する熱現像型乾式銀塩材料は湿式銀塩材料に比べ、液を全く使用しないので、煩雑な液処理をする必要がなく、メンテナンスフリーを実現でき、装置の小型化などにも貢献できるという工業的利点を持つ。

これらのことから、熱現像型乾式銀塩材料、特に非感光性熱現像型乾式銀塩材料においても、染料 J 凝集体を作ることは工業的に重要であると考えた。

特に、非感光性熱現像型乾式銀塩材料は通常的环境下で簡便にハンドリングできかつ追記記録ができるので、この材料を用いて研究開発を行った。

(課題を解決するための手段)

そのため、水系で起っている染料 J 凝集体について調べあげ、ハロゲン化銀微結晶の表面構造の解析および染料 J 凝集体構造の解析を行った。その中から、特に凝集し易く、かつ有機溶媒系でも他に比べてハロゲン化銀微結晶に対する吸着係数の大きい染料を選び出して実験したが、うまく行かなかった。

そこで、新しい添加剤の探索、新しいプロセスの導入など幅広い視野から検討を行ってきた。然しながら、このような新しい添加剤の探索、新しいプロセスの導入な*

* どのによっても、染料 J 凝集体の発現は起こらなかった。

さらに、再度疎水性バインダーの種類、量および使用する染料の種類、量およびハロゲン化銀微結晶の種類、量等を検討した結果、ついに、水系ではなくて、非水有機溶媒系の疎水性バインダー等を用いた系で、染料 J 凝集体を作ること成功した。

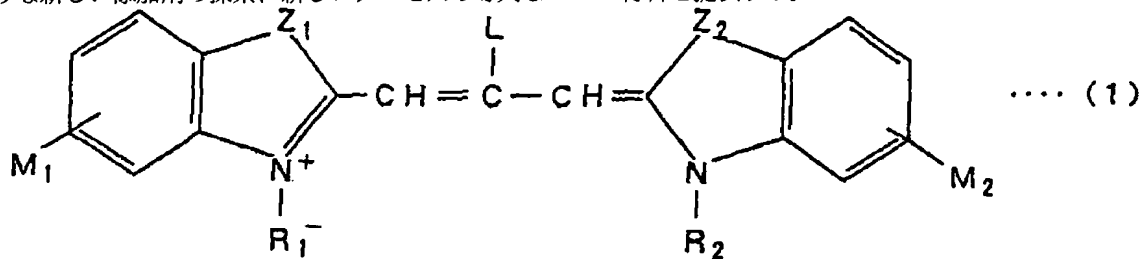
非感光性熱現像型乾式銀塩材料において、様々な実験の結果、染料としては特定構造のアニオン型シアニン系分光増感染料が、特に強い染料 J 凝集体を作ることが分かった。

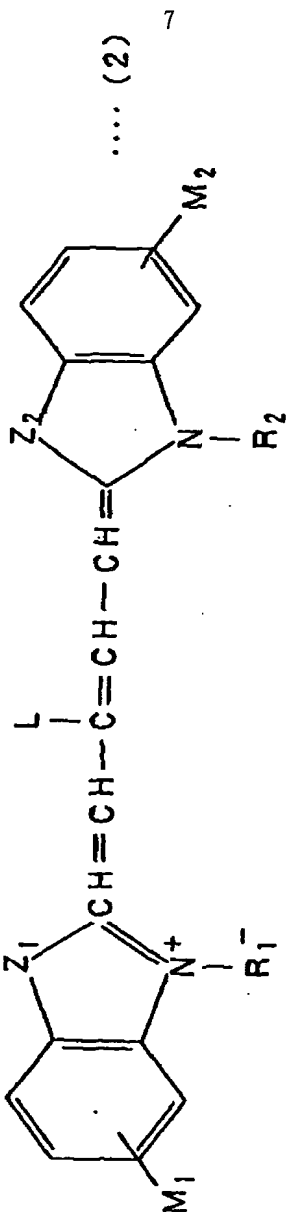
即ち、本発明は：

少なくとも (1) 有機銀塩酸化剤、(2) 疎水性バインダー、(3) 還元剤、(4) ハロゲン化銀若しくはハロゲン化銀形成成分、(5) 光反応性有機ハロゲン酸化剤を必須成分とする、疎水性バインダー中に分散又は溶解せしめた非感光性熱現像型乾式銀塩材料において、

疎水性バインダー (2) 中に分散されているハロゲン化銀微結晶表面に、

式 (1) 又は式 (2) で示される構造を有するアニオン型シアニン系分光増感染料が染料 J 凝集体として形成されている、染料凝集体含有非感光性熱現像型乾式銀塩材料を提供する。





(ただし、 R_1 、 R_2 はスルホアルキル基であり、 Z_1 、 Z_2 はS、Se、又はO原子のいずれかであり、 L はメチン鎖の置換基であって、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシルオキシ基、ハロゲンのいずれかであり、 M_1 、 M_2 は少なくとも5の位置に NO_2 、 Cl 、 CN 、 F 、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基のいずれかであるか、或いは4、5の位置にフェニル環が縮合している。)

以下、本発明を詳細に説明する。

〔1〕非感光性熱現像型乾式銀塩材料：

(i) 本発明の非感光性熱現像型乾式銀塩材料は、①有機銀塩酸化剤、②疎水性バインダー、③還元剤、④ハロゲン化銀若しくはハロゲン化銀形成成分、⑤光反応性有機ハロゲン酸化剤を必須成分とし、

疎水性バインダー②中に分散されているハロゲン化銀微結晶表面に、

特定構造のアニオン型シアニン系分光増感染料が染料J凝集体として形成されている点に特徴を有する。

・非感光性熱現像型乾式銀塩材料とは、通常的环境下では感光性を有さず、100℃程度に予備加熱することによって初めて感光性を有する感材として知られている(例えば1986年発行「機能材料」12月号、27～32頁)。

従って、予備加熱を行い、その後光露光し、熱現像することによって画像を形成させることができユニークな感材であり、例えばフィルムを通常的环境下でハンドリングすることができ、追記録が可能な感材である。

(ii) シアニン系分光増感染料の感材への適用等：

1) 特定構造のアニオン型シアニン系分光増感染料の使用量は、有機銀塩酸化剤1モルに対して、約0.00001～約0.01モルの範囲が好ましい。

3) シアニン系分光増感染料のJ凝集体含有非感光性熱現像型乾式銀塩材料の塗布は、刷毛塗り等の手作業により行ってもよいが、リバーロールコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ドクターコーター、バーコーター、両面コーター等の連続コーターを用いて行うことが、作業能率の点で好ましい。

4) 乾燥処理は、通常気体を送風して強制的に行われるが、自然乾燥でもよい。この際、送風気体としては、通常空気が用いられるが、窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガス、水素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの、染料凝集体含有組成物に対し不活性なガスであってもよい。

(iii) 非感光性熱現像型乾式銀塩材料の構成要素：

30 本発明の非感光性熱現像型乾式銀塩材料は、基本的に①有機銀塩酸化剤、②疎水性バインダー、③還元剤、④ハロゲン化銀若しくはハロゲン化銀形成成分、⑤光反応性有機ハロゲン酸化剤を必須成分として、且つ必要に応じて有機溶媒、調色剤、熱かぶり防止剤、増感剤、分光増感染料等を任意成分とするものである。

熱現像型乾式銀塩材料の代表的なものとしては、特公昭43-4924号公報、特開昭48-97523号公報、特公昭52-17415号公報、特公昭53-2687号公報、特公昭59-2895号公報等に記載されているものを挙げることができる。

①有機銀塩酸化剤：

有機銀塩酸化剤としては、長鎖脂肪酸の銀塩、例えば、ステアリン酸の銀塩、ベヘン酸の銀塩などが特に有用である。しかし、他の非感光性銀塩、例えば、サッカリン酸銀、ベンズトリアゾール銀等も使用することができる。

②疎水性バインダー：

疎水性バインダーとしては、例えばポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、セルロースアセテート、セルロ

9

ースブチレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等を挙げることができる。これらのバインダーは2種以上混合して使用することもできる。

これらのバインダーの使用量は有機銀塩酸化剤に対して重量比で約10対1～約1対10、好ましくは約4対1～約1対4である。

③還元剤：

還元剤としては、水酸基の結合する炭素に隣接する炭素に立体的にかさ高い基が結合し、水酸基を立体的に障害している障害フェノール類を使用できる。

例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

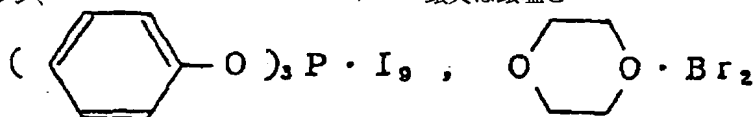
2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、

2,4,4-トリメチルベンチルビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-メタン、

2,5-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール等を挙げることができる。

また、ハイドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、*p*-アミノフェノール、メチルハイドロナフタレン、



等のハロゲン分子の有機錯体；

N-プロモサクシニミド、N-プロモアセタミド、N-プロモフタリジノン、N-プロモフタリミド、N,N-ジプロモベンゼンスルホンアミド等の有機N-ハロゲンミド；

α -プロモジフェニルメタン、 α -プロモジ(*p*-ニトロフェニル)メタン、 α -プロモジ(*p*-メトキシフェニル)メタン、 α -プロモジ(*p*-プロモフェニル)メタン、 α -プロモジ(*p*-メチルフェニル)メタン等のジアリルハロメタン；

ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド等のオニウムハライド；

トリフェニルフォスフィンジプロミド、ビス(*p*-アニル)テルルジプロミド、ジフェニルゲルマニウムジプロミド、トリフェニルゲルマニウムプロマイド、トリフェニルチンプロマイド、ジフェニルセレンジプロミド等の周期率表IV族、V族またはVI族の元素の有機ハライド化合物；

更に、銀又は銀塩とトリフェニルフォスファイトのジハライド(ジプロミド、ジアイオダイド)等との組合せを

10

* フェニドン、没食子酸メチル等の銀塩還元剤や；

p-フェニルフェノール、ビスフェノールA、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、*p*-メトキシフェノールも使用することができる。

還元剤の量としては、還元剤の種類等により変動するが、一般的には、有機銀塩酸化剤1モルに対し約0.01モル～約10モル、好ましくは約0.1モル～約3モルである。

④ハロゲン化銀：

ハロゲン化銀とは、ハロゲン化銀及びハロゲン化銀形成成分を指すものである。

具体的には、(イ)塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等のハロゲン化銀；

(ロ)ハロゲン化銀形成成分、例えば銀又は銀塩と塩化水素、臭化水素、沃化水素等のハロゲン化水素との組合せ；

銀又は銀塩と塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化コバルト、塩化鉛、塩化水銀、塩化ニッケル、塩化カドミウム、塩化マンガン、塩化マグネシウム等の金属塩化物又はその金属臭化物、金属ヨウ化物との組合せ；

銀又は銀塩とヨウ素、臭素、ヨウ化臭素などのハロゲン分子との組合せ；および

* 銀又は銀塩と

30 挙げることができる。

ハロゲン化銀の量は有機銀塩酸化剤1モルに対して約0.01モル～約0.5モル、好ましくは約6.1～約3モルが望ましい。

④'ハロゲン化銀微結晶：

・上記ハロゲン化銀は、非感光性熱現像型乾式銀塩材料を構成する疎水性バインダー②(必要に応じて非水系の有機溶媒を含む)中に分散されていて、ハロゲン化銀微結晶の状態で存在する。

・本発明に用いられるハロゲン化銀微結晶の大きさは、約10 μ m以下であり、その結晶構造の限定は特でない。

・該ハロゲン化銀微結晶は、ハロゲン化銀を1種又はそれ以上含んだものでもよい。またこれらの混晶であってもよい。

・ハロゲン化銀微結晶表面は、(111)、(100)、(110)などの低指数表面であっても、また高指数表面であってもよい。従って、多結晶表面でもよい。

⑤光反応性有機ハロゲン酸化剤：

光反応性有機ハロゲン酸化剤とは、光照射でハロゲン遊離基を発生することが出来るハロゲン化合物を指す。

前記①～④の成分と共に光反応性有機ハロゲン酸化剤

50

を含有させることにより、熱現像型乾式銀塩材料を非感光性にすることができる。

好ましく使用できるものとしては、1,1,1',1'-テトラプロモ-*o*-キシレン、1,1,1',1'-テトラプロモ-*m*-キシレン、1,1,1-トリプロモ-*p*-プロモトルエン、1,1,1-トリプロモ-2,2-ジフェニルメタン、2,2,2-トリプロモエタノール、メソ-1,2,3,4-テトラプロモブタン等を挙げることができる。

この光反応性有機ハロゲン酸化剤の使用量は有機銀塩酸化剤 1 モルに対し、約 0.001 モル～約 4 モルが適量である。

⑥ 任意の添加成分：

任意の添加成分の例を挙げるならば、(イ) 調色剤としては、フタラジノンまたはその誘導体、乾式イミド類、ウラシル類、オキサジオン類等が；

(ロ) 熱かぶり防止剤としては、酢酸水銀、ハロゲン化水銀などの水銀イオン、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、ロジン、フタル酸等が；

(ハ) 増感剤としては、有機アミド類など例えば、ホルムアミド、*N,N'*-ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿素、*N*-メチル-2-ピロリドン、ニコチンアミド、プチロラクトン、1-ビニル-2-ピロリドン等がある。

⑦ 有機溶媒：

本発明の非感光性熱現像型乾式銀塩材料には、疎水性バインダー②と共に、非水系の有機溶媒を併用しても良い。

ここで言う有機溶媒とは、溶媒に対する水の溶解度が 20℃において 25 重量%以下の有機溶媒を少なくとも一つは含有している有機溶媒を指す。

この有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルエーテル、エチル-*n*-ブチルエーテル、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチ *

* ル、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、トルエン、ヘキサンエチルベンゼン、クロロホルム、等を挙げることができる。

従って、本願でいう非水系有機溶媒とは、前記有機溶媒を少なくとも一つは含有している有機溶媒であり、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、エタノールの混合物でもよい。

〔II〕 特定構造のアニオン型シアニン系分光増感染料：

(i) 本発明の特定構造を有するアニオン型シアニン系分光増感染料は疎水性バインダー②中に分散されているハロゲン化銀微結晶表面に、染料 J 凝集体として形成されていることを必須要件とする。

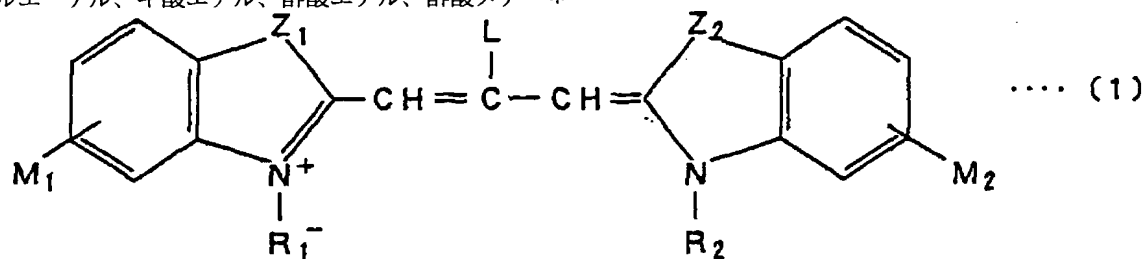
(ii) 染料 J 凝集体とは、希薄なメタノール溶液などに溶解した染料のもつ固有吸収（単分子染料の吸収）領域よりも長波長領域に割とシャープで強い吸収を発現せしめる染料凝集体である。

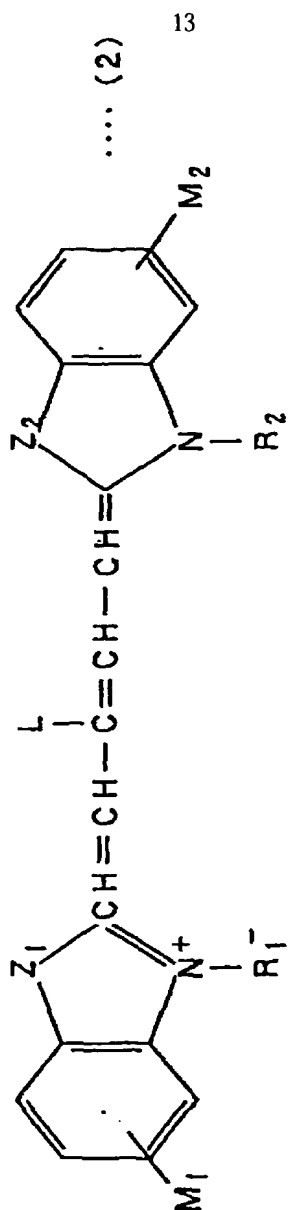
通常、その吸収スペクトルをとり固有吸収の長波長側に吸収ピークが発現しているかどうかで染料 J 凝集体が生成しているかを調べる方法がとられている。また、写真感光材の場合等では、直接分光写真機などで分光スペクトルをとり、その写真をみて同様に判定することができる。

(iii) シアニン分光増感色素の製法としては、K. ベンカタラン著「ザ・ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ (The Chemistry of Synthetic Dyes)」第 114 3～1186 頁または、フランセス・エム・ハーマー著「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・カンパウンズ (The Cyanine Dyes and Related Compounds)」に記載されている一般によく知られた製法である。

(iv) アニオン型シアニン系分光増感染料の構造上の特徴：

本発明に使用するアニオン型シアニン系分光増感染料は、下記式 (1) 又は式 (2) で示される染料である。





(ただし、 R_1 、 R_2 はスルホアルキル基であり、 Z_1 、 Z_2 はS、Se、又はO原子のいずれかであり、 L はメチン鎖の置換基であって、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシルオキシ基、ハロゲンのいずれ*

(1)

*かであり、

M_1 、 M_2 は少なくとも5の位置に NO_2 、Cl、CN、F、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基のいずれかであるか、或いは4、5の位置にフェニル環が縮合している。)

即ち、本発明に使用するアニオン型シアニン系分光増感染料は、構造的に次の3つの条件を満たすことを必須とする。

従って、これら3つの条件の1つでも欠けたら染料J

10 凝集体を形成しない。

①少なくとも1つの含窒素複素環核の窒素の位置にスルホアルキル置換基をもつアニオン型であること；

②メチン鎖のメソ位にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシルオキシ基、ハロゲンのいずれかの置換基、最も好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基などのアルキル基を持つこと；

③少なくとも1つの複素環核の少なくとも5の位置に、 NO_2 、Cl、CN、F、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基のいずれかであるか、或いは4、5の位置にフェニル環が縮合している置換基を導入していること。

また、5と6の両方の位置に上記置換基を有してもよい。

・上記の場合に、①の条件は、分光増感能に大きく寄与していると考えられ、②、③の条件は、J凝集体を形成するのに必要な条件である。

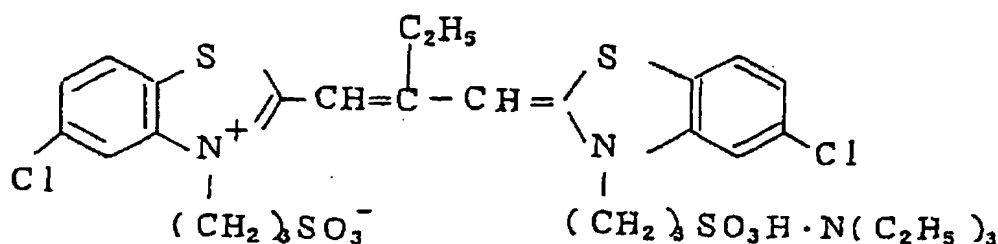
・これらの条件を満たすシアニン染料はどのようなハロゲン化銀微結晶表面上でも著しい吸着を示し、また一旦吸着したら脱離しにくく、かつ、染料間の凝集力も強くJ凝集体を形成するものである。

30 ・非感光性熱現像型乾式銀塩材料において、本発明の特定構造のシアニン系分光増感染料を使用すると、染料間の凝集力も強くJ凝集体を形成するので、感光性感度が高くなる効果を奏する。

(v) シアニン系分光増感染料の使用量：

シアニン系分光増感染料の使用量は、有機銀塩酸化剤1モルに対し約0.0001~0.01モルの範囲が好ましい。

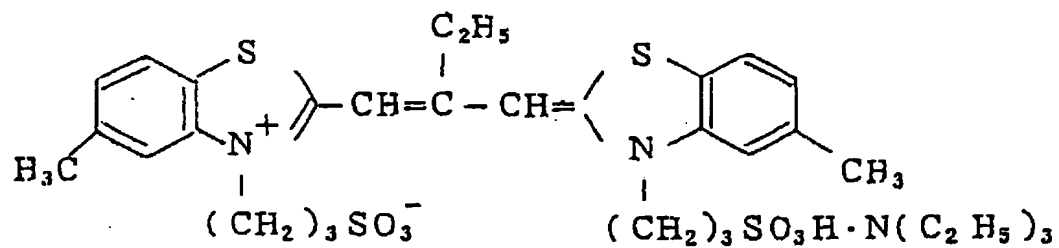
好ましいものとしては、次の構造のものを挙げることができる。



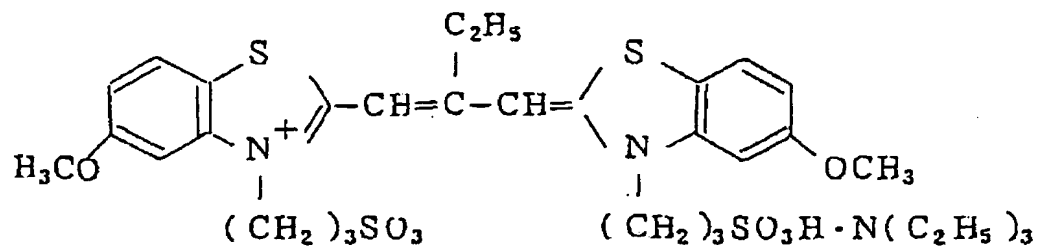
15

16

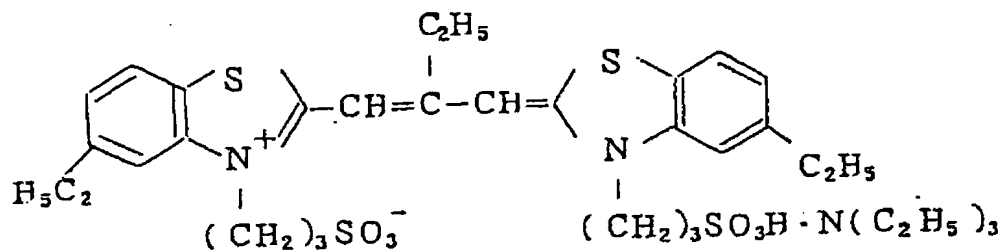
(2)



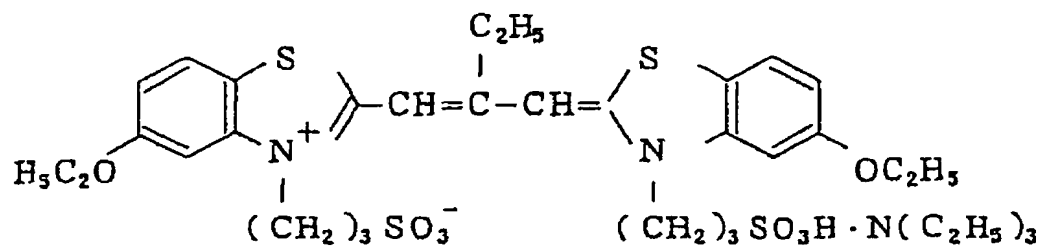
(3)



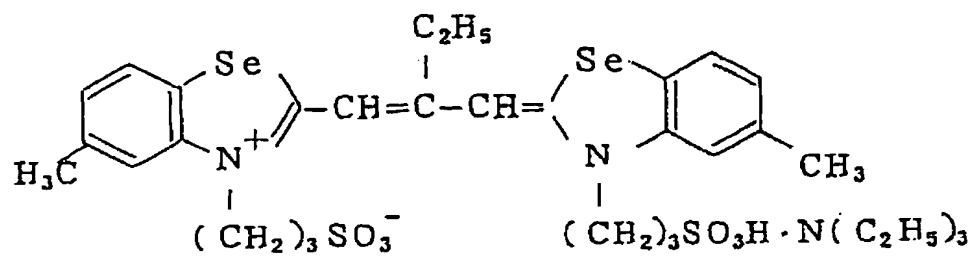
(4)



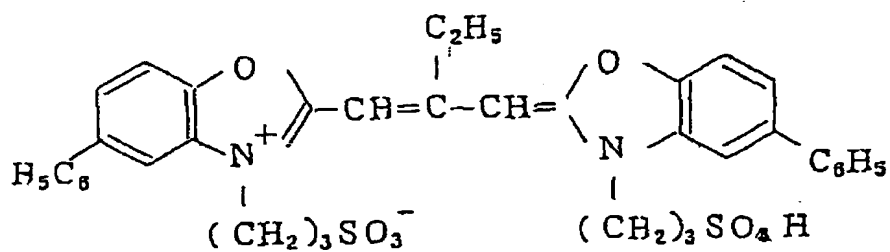
(5)



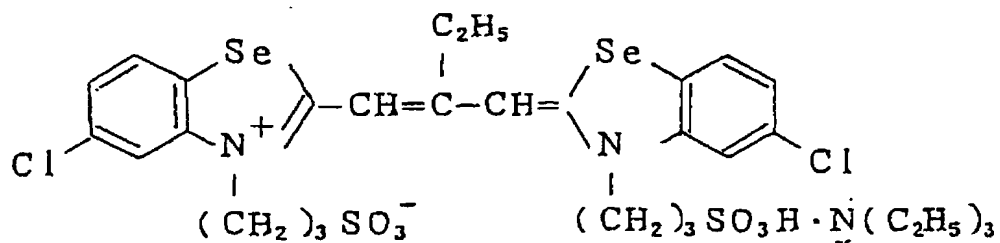
(5)



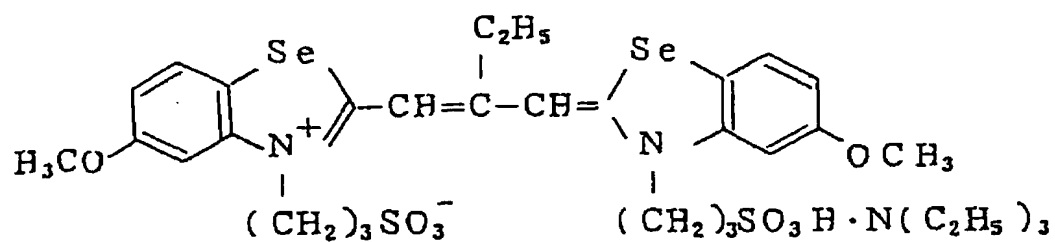
(7)



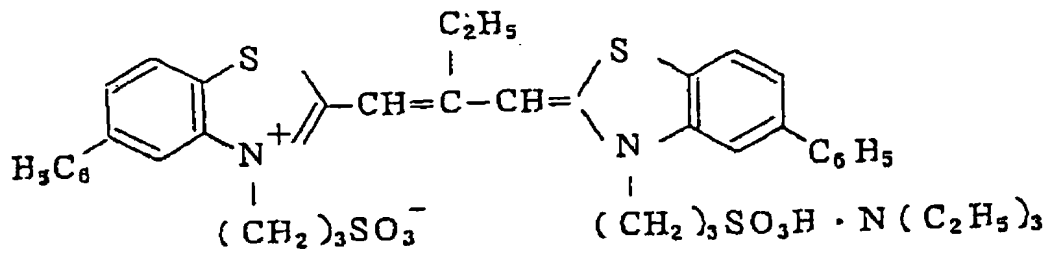
(8)



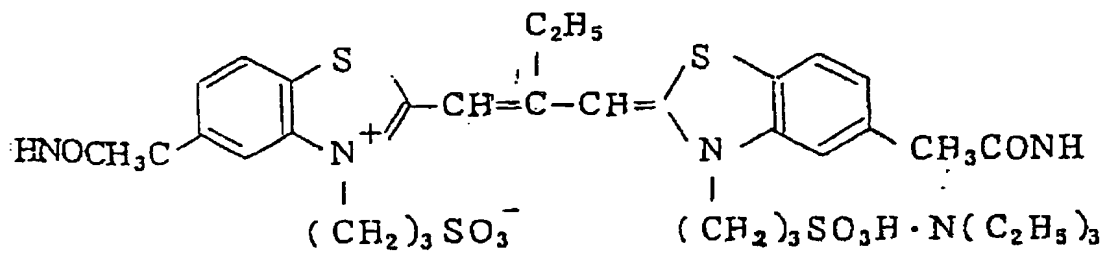
(9)



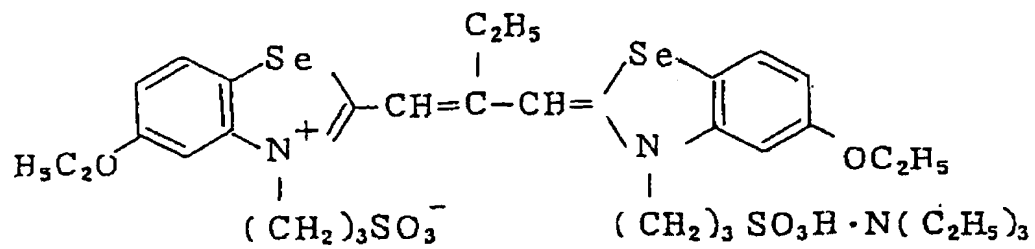
(10)



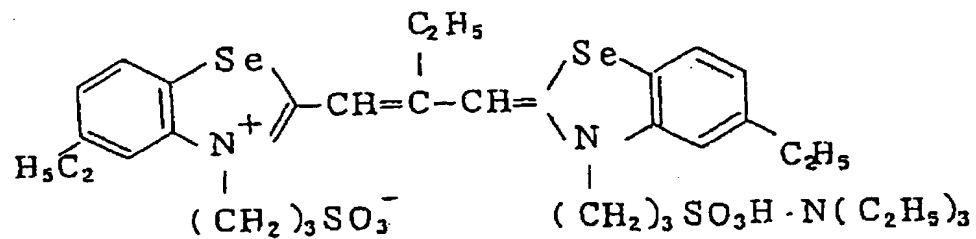
(11)



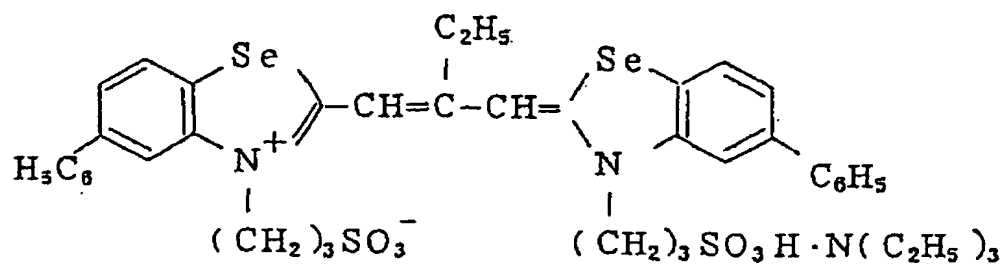
(12)



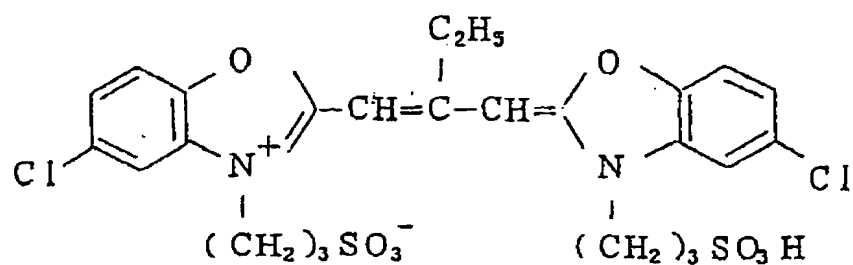
(13)



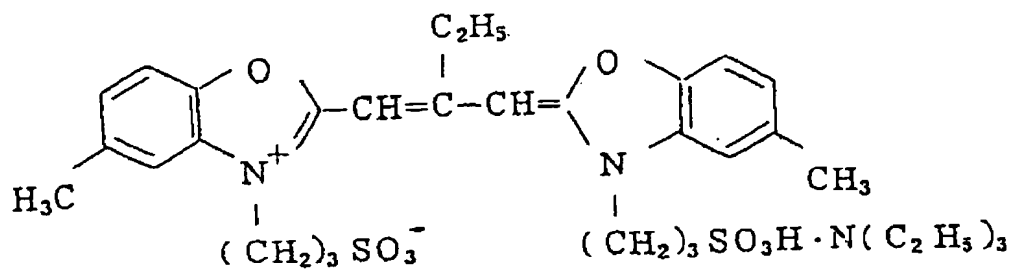
(14)



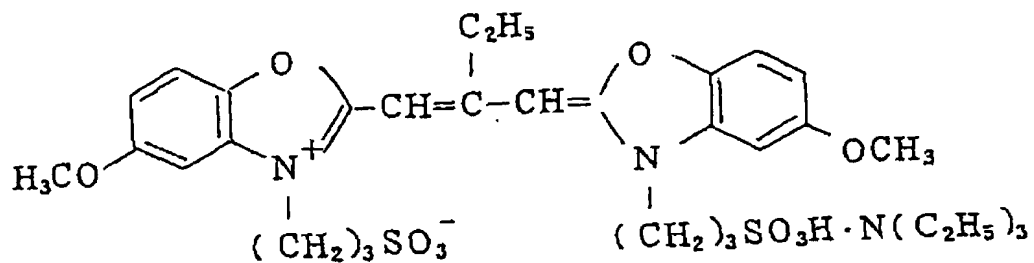
(15)



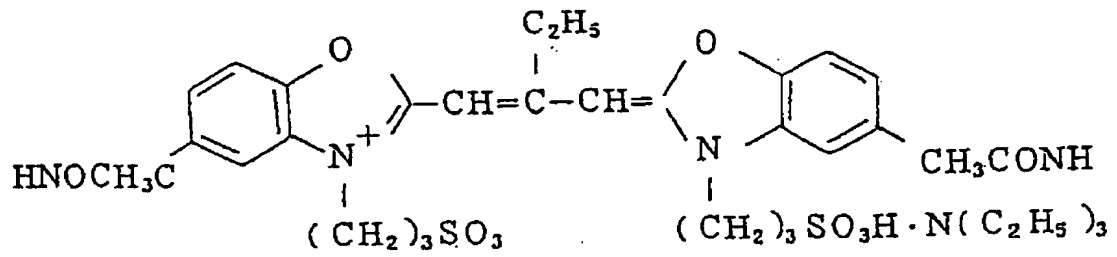
(16)



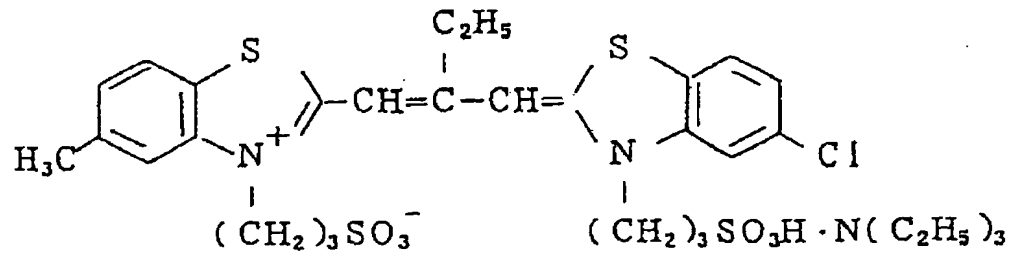
(17)



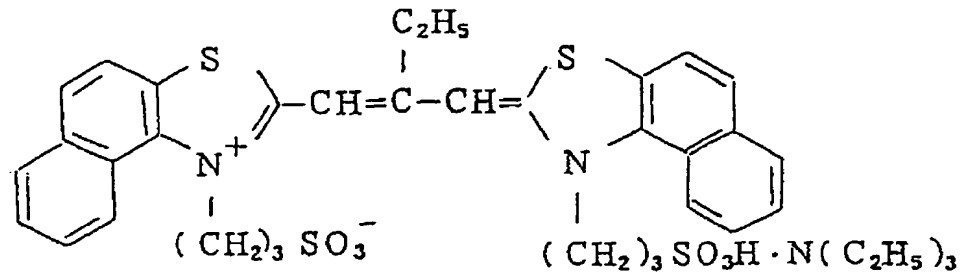
(18)



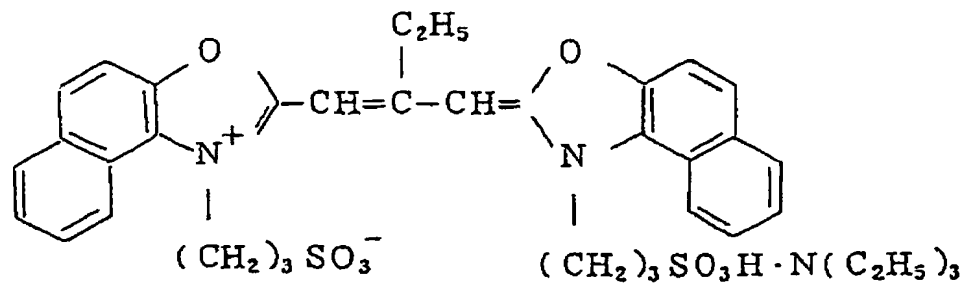
(19)



(20)



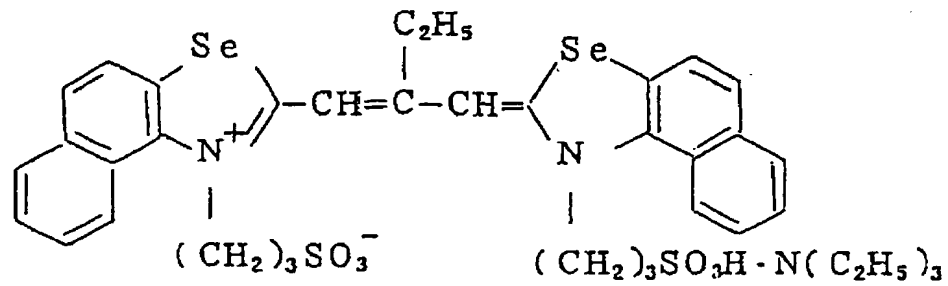
(21)



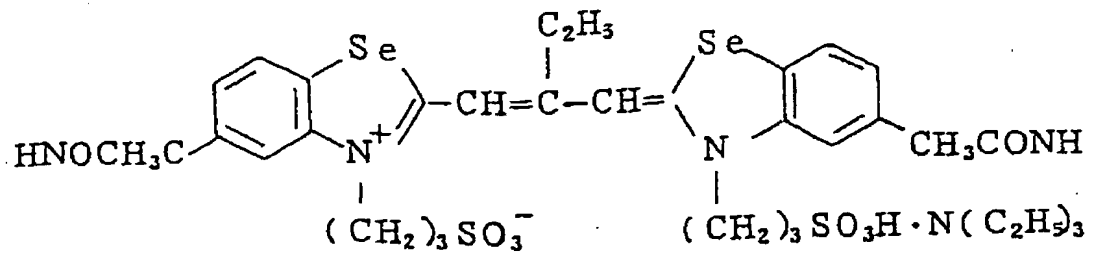
25

26

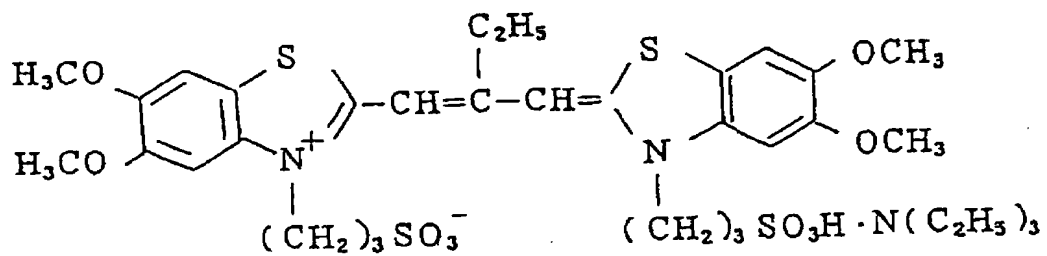
(22)



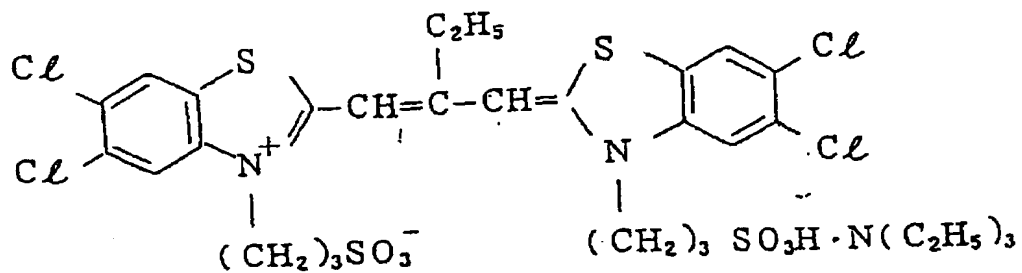
(23)



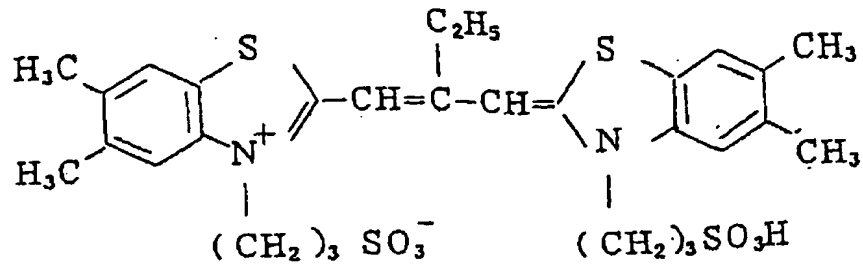
(24)



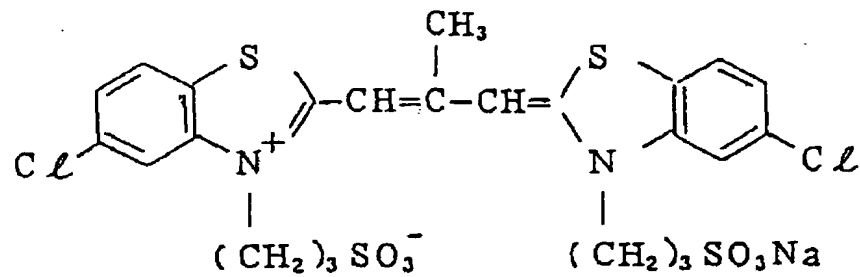
(25)



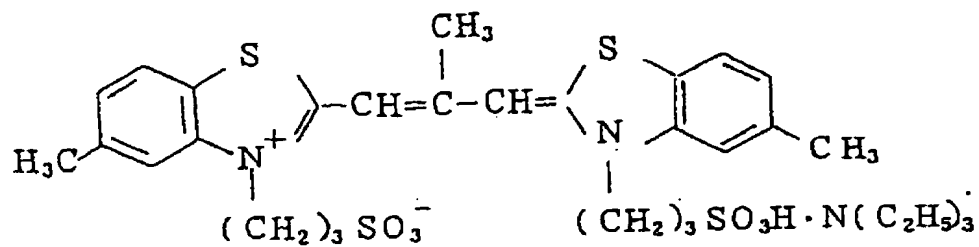
(26)



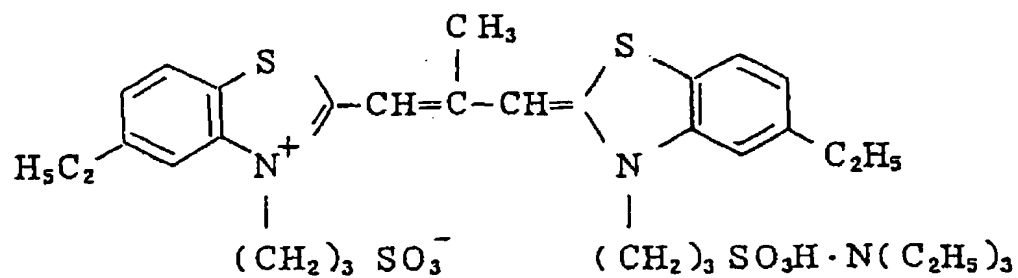
(27)



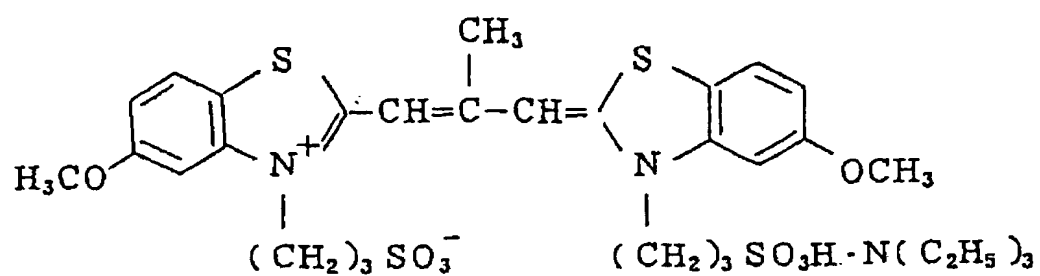
(28)



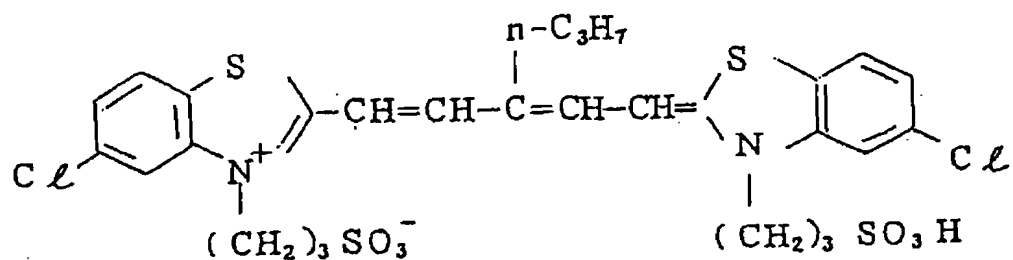
(29)



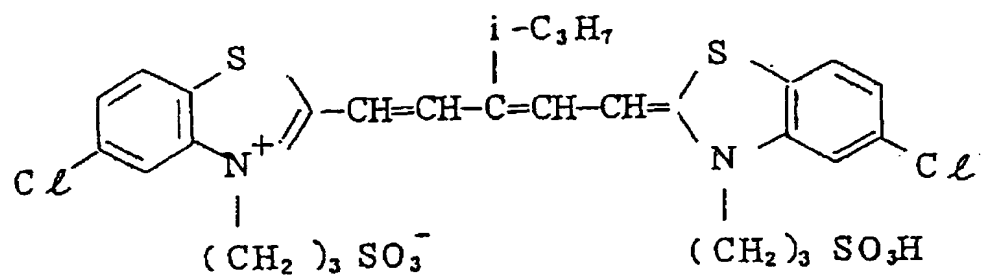
(30)



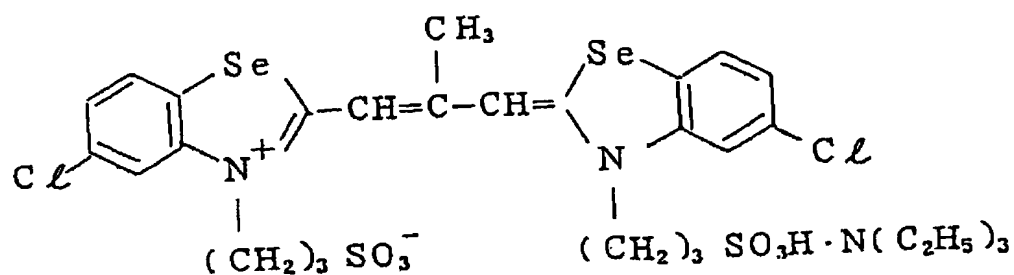
(31)



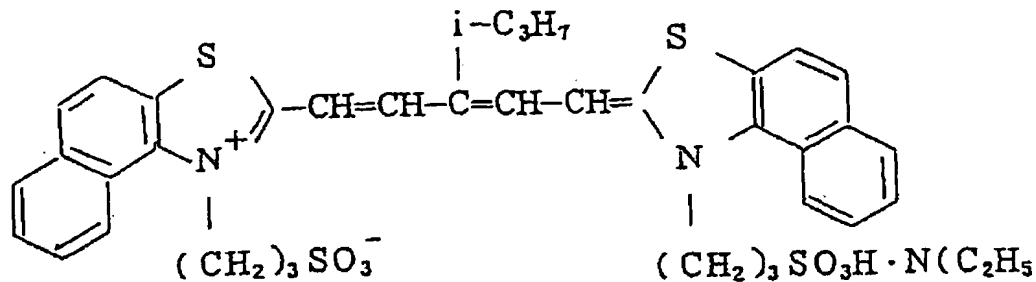
(32)



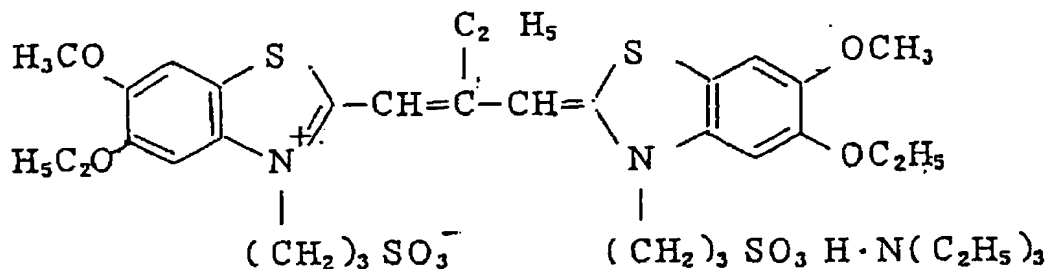
(33)



(34)



(35)



(vi) その他:

1) 吸収スペクトルの測定は、カリ-219紫外可視分光光度計(吸収スペクトル測定装置)を用いた。用いたランプは、タングステン-ハロゲンランプであり、スペクトルバンド幅は3nmで行った。

非感光性熱現像型乾式銀塩材料における吸収スペクトルは、ナルミ商会製回折格子分光写真機GR-1を用いて直接この感材に露光し、現像することにより画像として表示した。

2) 非感光性熱現像型乾式銀塩材料に対する現像方法は、熱現像であればいずれの型でもよく、熱板上での加熱またはシリコンオイル中での加熱などに代表される直接加熱、及び熱風による加熱に代表される間接加熱等が挙げられる。通常は110℃以上140℃以下で熱現像される。

3) 以上のような組成からなる、ある特定の波長に強く鋭い吸収ピークを持つアニオン型シアニン系分光増感染料を含む染料凝集体含有非感光性熱現像型乾式銀塩材料の発明によって、工業的にも有機溶剤を用いて塗布・乾燥という簡単な製造プロセスで、レーザー記録に適した記録材料を提供することが出来る。

〔実施例〕

以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

(実施例1)

まず下記の成分からなる非感光性熱現像型乾式銀塩材料溶液を作成した。

ベヘン酸銀	2g
ポリビニールブチラール	1.8g
酢酸水銀	4mg
ヨウ化バリウム	1mg
フタラジノン	0.5g
1,1,1',1'-テトラブローモ-0-キシレン	0.7g
2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)	1.5g
N-メチルピロリドン	1.2g
メチルエチルケトン	25g
トルエン	11g
メタノール	4.1g
シアニン系分光増感染料	0.3mg

上記各成分の混合は、すべて暗室で行い、22℃のもとで約2時間十分に攪拌後、塗布液として22℃の状態のまま一定に保った。次に、この塗布液を、リバースロールコーターで約100μmの厚みを有するポリエチレンテレフタレートフィルム上に、乾燥後の膜厚が約10μmになるように塗布を行い、続いて乾燥させた。

次に、下記成分比からなる上塗り層を乾燥後の膜厚が約7μmになるように均一に塗布し、乾燥させ巻き取るロールフィルムを用いた。

フタラジノン	1.0g
2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチ	

50

ルフェノール) 3.8g
 ポリメチルメタクリレート 5.1g
 メチルエチルケトン 65g

この感材は非感光性乾式銀塩感材なので、感光性を付与するために露光に先立ち加熱する必要がある。

暗室で95℃のホットプレート上で3秒加熱した後、実施例2と同様に、回折分光写真機で露光した。次に、125℃のホットプレート上で4秒間熱現像した。

本実施例で用いた染料は次のものであり、それら染料含有組成物の吸収帯は第6-①~⑫図に示されるものである。

①3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

②3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジメチルセレナカルボシアニン

③3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジメトキシセレナカルボシアニン

④3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジクロロセレナカルボシアニン

⑤3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジフェニルオキサカルボシアニン

⑥3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-4,5-ジベンゾチアカルボシアニン

⑦3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5',6,*

*6'-テトラクロロチアカルボシアニン

⑧3,3'-ビススルホプロピル-10-イ-プロピル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

実施例1により、第1-1~8図に示された特徴的な吸収帯からみて非感光性熱現像型乾式銀塩材料において、本発明の特定構造のアニオン型シアニン系分光増感染料が染料J凝集体を形成していることが判った。

(発明の効果)

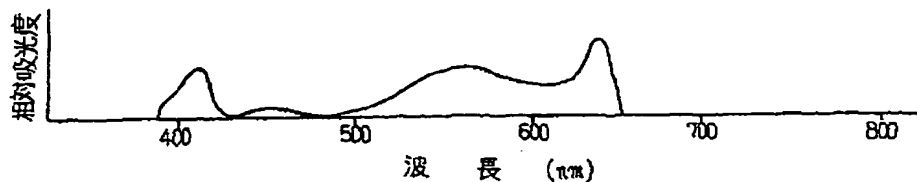
有機溶媒系の疎水性バインダーを用いた系でハロゲン化銀微結晶表面に、特定構造のアニオン型シアニン系分光増感染料の染料J凝集体を塗布・乾燥という工業的にも簡便な製造方法で作ることが出来ることは、工業的意味は大きく、且つこのように特定構造を有するシアニン系分光増感染料のみが染料J凝集体を形成するので、高い感光性感度を示す利点がある。

また、このように高い感光性感度を示すので、最近広く使用されているレーザーを用いた高速高密度記録の高密度記録材料として特に有用である。

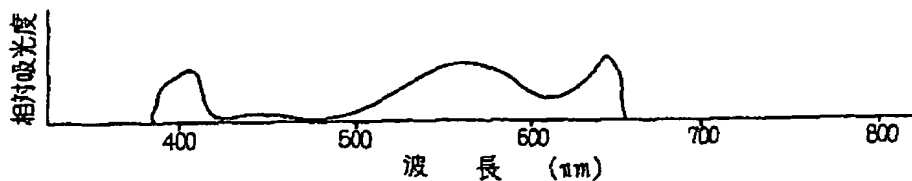
【図面の簡単な説明】

第1-1~8図は本発明の実施例に従うアニオン型シアニン系分光増感染料(凝集体)含有非感光性熱現像型乾式銀塩材料の吸収スペクトル測定結果を図示したものである。

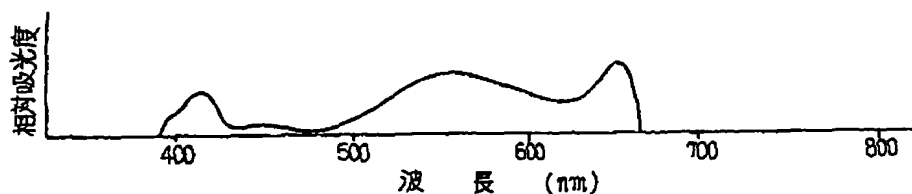
【第1-1図】



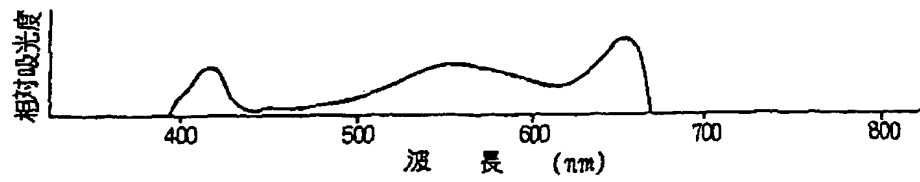
【第1-2図】



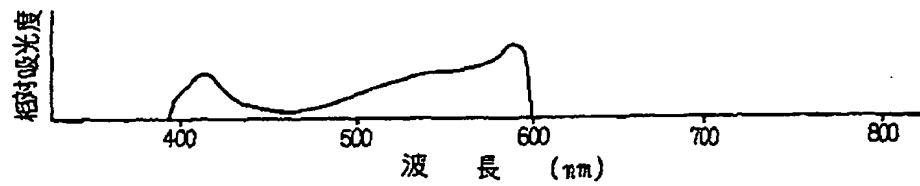
【第1-3図】



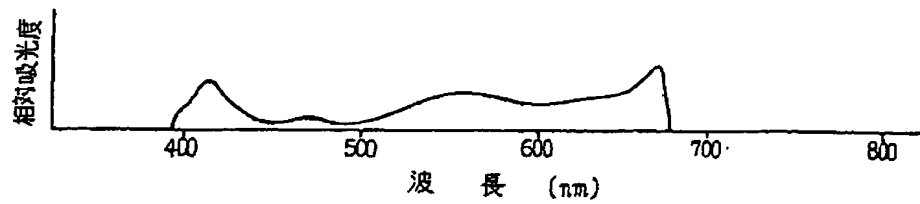
【第1-4図】



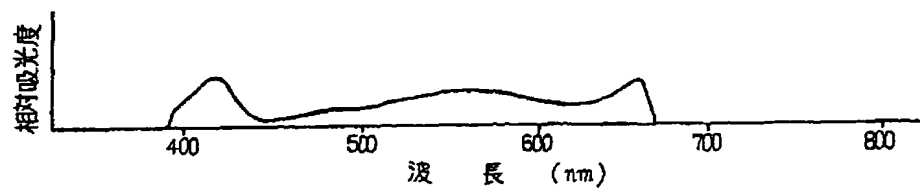
【第1-5図】



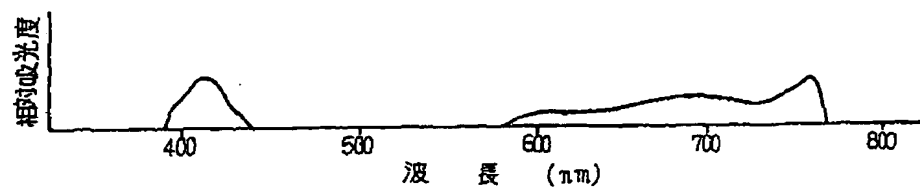
【第1-6図】



【第1-7図】



【第1-8図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭52-127326 (J P, A)
特開 昭52-104121 (J P, A)
特開 昭63-23145 (J P, A)
特開 昭63-138343 (J P, A)
特開 昭63-245254 (J P, A)
日本写真学会編「写真工学の基礎 銀
塩写真編」コロナ社(昭和54年1月30日
発行) P182-189

(58)調査した分野(Int. Cl.⁶, D B 名)
G03C 1/498

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.